

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09265981 A**

(43) Date of publication of application: **07.10.97**

(51) Int. Cl

**H01M 4/32**

**H01M 4/52**

(21) Application number: **08075519**

(22) Date of filing: **29.03.96**

(71) Applicant: **YUASA CORP**

(72) Inventor:  
**TANAKA TOSHIKI**  
**FURUKAWA KENGO**  
**MATSUMURA YUICHI**  
**MIYAKE NOBORU**  
**OSHITANI MASAHIKO**

(54) **NICKEL ELECTRODE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the nickel electrode for an alkaline storage battery, which is excellent in performance at the high temperature, and is long in life.

SOLUTION: At least one kind or more of a single substance of an element selected from the group of Ho,

Er, Tm, Yb, Lu and Y or its compounds, are added to active material mostly composed of nickel hydroxide containing at least one kind or more of element selected from the group of Co, Zn, Cd and Mg in a state of solid solution.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-265981

(43) 公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/32		H 0 1 M	4/32
	4/52			4/52

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-75519

(22) 出願日 平成8年(1996)3月29日

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション  
大阪府高槻市城西町6番6号

(72) 発明者 田中 俊樹

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ  
アサコーポレーション内

(72) 発明者 古川 健吾

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ  
アサコーポレーション内

(72) 発明者 松村 勇一

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ  
アサコーポレーション内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用ニッケル電極

(57) 【要約】

【目的】 高温性能に優れ、長寿命のアルカリ蓄電池用ニッケル電極を提供することを目的とするものである。

【構成】 Co, Zn, Cd, Mgの内の少なくとも1種類以上を固溶状態で含む水酸化ニッケルを主成分とする活物質に、Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Yの元素の内の少なくとも1種類以上の元素の単体又はその化合物を添加してなるアルカリ蓄電池用ニッケル電極とすることで、上記目的を達成できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Co, Zn, Cd, Mgの内の少なくとも1種類以上を固溶状態で含む水酸化ニッケルを主成分とする活物質に、Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Yの元素の内の少なくとも1種類以上の元素の単体又はその化合物を添加してなることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極。

【請求項2】 前記Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Yの元素の内の少なくとも1種類以上の元素の単体又はその化合物が、水酸化ニッケルを主成分とする活物質と遊離状態で存在している請求項1記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極。

【請求項3】 前記Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Yの元素の化合物が、酸化物、水酸化物又はフッ化物である請求項1又は2記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極。

【請求項4】 前記水酸化ニッケルの内部細孔容積が、0.1ml/g以下の範囲にある請求項1、2又は3記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ニッケル・金属水素化物蓄電池、ニッケル・カドミウム蓄電池やニッケル・亜鉛蓄電池などのアルカリ蓄電池に用いられるニッケル電極に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年のポータブルエレクトロニクス機器の小型軽量化に伴い、その携帯電源である電池にも高エネルギー密度化が求められている。その要求に対処するために、ニッケル・水素化物蓄電池、ニッケル・カドミウム蓄電池やニッケル・亜鉛蓄電池などのアルカリ蓄電池が開発実用化されている。また、そのエネルギー密度や寿命などの点から、特にニッケル・水素化物蓄電池は、電気自動車用電源としても有望視されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】これらの蓄電池は、特に機器内などに設置されるため、高温での使用になり易い。そのために高温での活物質利用率の向上が要求される。しかし、高温になるとニッケル電極の充電効率が低くなるために活物質利用率は低下し、ガス発生による電解液の枯渇により、電池寿命が短くなる。

【0004】一般に高温の活物質利用率を向上させるためには、電解液組成を変化させる方法や、正極に用いられる水酸化ニッケルの結晶中に存在する固溶状態のCoの量を増加させるなどの方法がとられている。しかし、電解液組成を変化させると低温での活物質利用率の低下・高率放電性能の低下、Co量を極端に増加させると放電電圧の低下・高コスト、などの問題が生ずる。

【0005】本発明は上記従来の問題点に鑑みてなされたものであり、高温性能に優れ、長寿命のアルカリ蓄電池

池用ニッケル電極を提供することを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、Co, Zn, Cd, Mgの内の少なくとも1種類以上を固溶状態で含む水酸化ニッケルを主成分とする活物質に、Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Yの元素の内の少なくとも1種類以上の元素の単体又はその化合物を添加してなることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極である。

【0007】前記Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Yの元素の内の少なくとも1種類以上の元素の単体又はその化合物が、水酸化ニッケルを主成分とする活物質と遊離状態で存在していることが望ましい。前記化合物が、酸化物、水酸化物又はフッ化物であることが望ましい。前記水酸化ニッケルが、内部細孔容積が0.1ml/g以下の範囲にあることが望ましい。

【0008】水酸化ニッケル中にCd, Zn又はMgを固溶状態で添加すると、電極膨潤が抑制され、電極膨潤によりセパレータが圧迫されることによるセパレータ内の電解液枯渇現象を生じにくいため、電池長寿命が期待される。また、水酸化ニッケル中にCoが固溶状態で含まれていると、水酸化ニッケルの酸化電位を卑にシフトさせる効果があり、充電効率が高くなる。即ち、水酸化ニッケルの酸化電位と酸素発生電位の差（以下、過電圧と略す）は充電効率と相関性があり、過電圧が大きくなると充電効率が高くなる傾向がある。特に高温では水酸化ニッケルの充電において過電圧が低くなるため、Coが固溶状態で含まれている水酸化ニッケルを正極活物質として使用した場合に充電効率を高める著しい効果が得られる。

【0009】しかし、50℃以上の雰囲気温度においてはその充電効率を高めるCoの効果は薄くなることが分かっている。そこで、酸素発生電位を引き上げる効果のある重希土類元素のHo, Er, Tm, Yb, Lu又はYの元素のうちの少なくとも1種類以上の元素の単体又は化合物を添加することにより、さらに充電効率を良くすることができる。これはCoによる効果と上記希土類元素による相乗効果によって達成されるものである。LaやCeなどの希土類元素に比べて、上記希土類元素は高温での充電効率を顕著に引き上げる効果を持っており、特にYb酸化物やEr酸化物などを添加した場合にその効果は大きい。また、Coを固溶状態で含んでいない水酸化ニッケルを用いた場合（極板の膨潤を抑えるため、Zn, Cd, Mgの中の少なくとも1種類以上は含む）においても、上記希土類元素の添加により充電効率は高くなる。

【0010】Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Yの希土類元素は、単体元素として使用するとコストのかかるものもあるため、これら希土類元素化合物の混合粉末等を用いることにより、コストの低減を図ることができる。

これらの希土類元素を水酸化ニッケルと遊離した状態で添加することにより、希土類元素の特性が持続することは言うまでもなく、製造上の簡便さも図ることができる。

【0011】希土類元素の添加方法としては、水酸化ニッケルを主体とする正極活物質に上記希土類元素の単体又はその化合物の粉末等を混合したものをニッケル多孔体の基板等に充填する方法や、水酸化ニッケルを主体とする活物質を基板に充填した後に上記希土類元素の単体または化合物をその基板の一部や表面等に塗布するなどの方法があり、正極に接するセパレータ等に予め塗布しておくことなどによっても同様の効果が得られる。

【0012】また、上記希土類元素の化合物を酸化物、水酸化物、フッ化物とすることによりアルカリ中での安定性が得られる。更に、内部細孔容積が $0.1\text{ ml/g}$ 以下の範囲にある高密度の水酸化ニッケルを用いることにより、高率放電特性を向上させ、高温で安定かつ高容量な電極を得ることができる。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を図面に即して説明する。Znを5重量%固溶状態で含む高密度球状水酸化ニッケル粉末と、10重量%の一酸化コバルト粉末とを混合し（この混合粉末をAとする）、これに2.5重量%の酸化ホルミウム粉末を加えてよく混合した後に、増粘剤を加えてペースト状としてニッケル多孔体基板に充填した。この電極を本発明電極Bとする。また、混合粉末Aに2.5重量%の酸化エルビウム粉末を加えて混合した後、増粘剤を加えてペースト状としてニッケル多孔体基板に充填し、本発明電極Cを得た。また、混合粉末Aに2.5重量%の酸化イッテルビウム粉末を加えて混合した後、増粘剤を加えてペースト状としてニッケル多孔体基板に充填し、本発明電極Dを得た。比較のため、混合粉末Aに2.5重量%の酸化ランタン粉末を加えて混合した後、増粘剤を加えてペースト状としてニッケル多孔体基板に充填し、比較電極Eを得た。また、同様に混合粉末Aに2.5重量%の酸化セリウム粉末を加えて混合した後、増粘剤を加えてペースト状としてニッケル多孔体基板に充填し、比較電極Fを得た。また、同様に混合粉末Aに2.5重量%の酸化ガドリニウム粉末を加えて混合した後、増粘剤を加えてペースト状としてニッケル多孔体基板に充填し、比較電極Gを得た。また、混合粉末Aに増粘剤を加えてペースト状としてニッケル多孔体基板に充填し、比較電極Hを得た。

【0014】上記のようにして作製したそれぞれのニッケル電極をナイロンセパレータで包み、水素吸蔵電極を負極として電池を作製し、比重1.28の水酸化カリウム水溶液内で、負極容量よりも正極容量を小さくして充放電試験を行った。充電は30mA（0.1C相当）で15時間、放電は60mAでH<sub>g</sub>/H<sub>g</sub>O参照極に対して0Vで終了する条件で行った。

【0015】図1に、温度変化と正極の容量の利用率（正極の理論容量に対する比率）との関係を示す。温度の上昇に伴い、比較電極E、F、G、Hでは極端に利用率が低下するのに対し、本発明電極B、C、Dは容量の低下が小さい。特に本発明電極Dにおける低下率は小さく、低温においても安定な容量を維持している。

【0016】次に、Znを3重量%固溶状態で含む高密度球状水酸化ニッケル粉末と、10重量%の一酸化コバルト粉末とを混合し（この混合粉末をIとする）、これに2.5重量%の酸化イッテルビウム粉末を加えてよく混合した後に、増粘剤を加えてペースト状としてニッケル多孔体基板に充填した。この電極を本発明電極Jとする。比較のため、混合粉末Iに増粘剤を加えてペースト状としてニッケル多孔体基板に充填し、比較電極Kを得た。また、Zn、Coをそれぞれ3重量%固溶状態で含む高密度球状水酸化ニッケル粉末と、10重量%の一酸化コバルト粉末とを混合し、これに2.5重量%の酸化イッテルビウム粉末を加えてよく混合した後に、増粘剤を加えてペースト状としてニッケル多孔体基板に充填した。この電極を本発明電極Lとする。また、Zn、Coをそれぞれ3重量%、5重量%固溶状態で含む高密度球状水酸化ニッケル粉末と、10重量%の一酸化コバルト粉末とを混合し、これに2.5重量%の酸化イッテルビウム粉末を加えてよく混合した後に、増粘剤を加えてペースト状としてニッケル多孔体基板に充填した。この電極を本発明電極Mとする。

【0017】上記のようにして作製したそれぞれのニッケル電極を用いて、公知の方法で容量1100mAhのAAサイズのニッケル水素蓄電池を作製した。充電は100mAで15時間、放電は200mAで電池電圧1.0Vで終了する条件で行った。

【0018】図2に、試験温度と電池容量との関係を示す。図から明らかなように、本発明電極J、L、Mを用いた電池は、比較電極Kを用いた電池に比べ温度変化による低下が小さい。比較電極Kを用いた電池は、40℃以上の高温においては、20℃の場合に比べて容量は50%以下となるのに対して、特に本発明電極Mを用いた電池においては、60℃の高温時においても、20℃の場合に比べて70%の容量が得られている。本発明電極Jを用いた電池と本発明電極Lを用いた電池の容量の差は、後者においては希土類元素と固溶状態のCoによる相乗効果のために、より充電効率が高くなったことを示している。

【0019】更に、Znを5重量%固溶状態で含む高密度球状水酸化ニッケル粉末と、10重量%の一酸化コバルト粉末とを混合し（この混合粉末をAとする）、これに市販の硝酸イッテルビウム溶液をアルカリで中和して得られた水酸化物の粉末を2.5重量%加えてよく混合した後に、増粘剤を加えてペースト状としてニッケル多孔体基板に充填した。この電極を本発明電極Nとする。

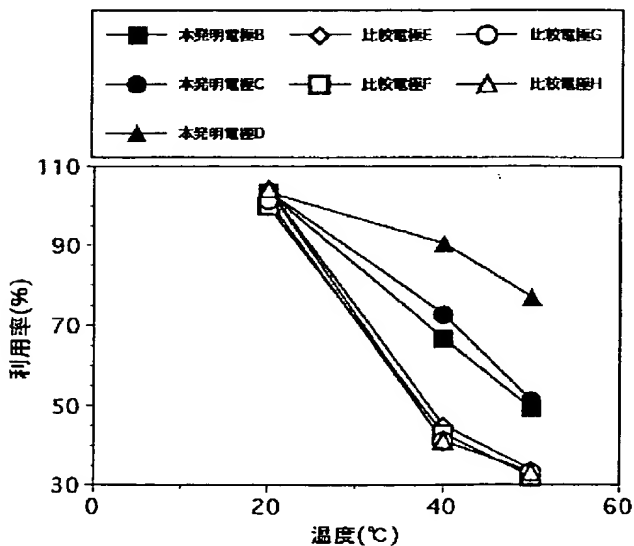
また、混合粉末Aに2.5重量%の市販のフッ化イッテルビウム粉末を加えて混合した後、増粘剤を加えてペースト状としてニッケル多孔体基板に充填し、本発明電極Oを得た。また、混合粉末Aに2.5重量%の酸化イッテルビウム粉末を加えて混合した後、増粘剤を加えてペースト状としてニッケル多孔体基板に充填し、本発明電極Dを得た。比較のため、混合粉末Aに増粘剤を加えてペーストとしニッケル多孔体基板に充填し、比較電極Hを得た。

【0020】上記のようにして作製したそれぞれのニッケル電極をナイロンセパレータで包み、水素吸蔵電極を負極として電池を作製し、比重1.28の水酸化カリウム水溶液内で、負極容量よりも正極容量を小さくして充放電試験を行った。充電は30mA(0.1C相当)で15時間、放電は60mAでHg/HgO参照極に対して0Vで終了する条件で行った。

【0021】図3に、温度変化と正極の容量の利用率(正極の理論容量に対する比率)の関係を示す。温度の上昇に伴い、比較電極Hは極端に利用率が低下するのに対し、本発明電極D, N, Oは50℃においても高容量が得られている。

【0022】また、Znを5重量%固溶状態で含み内部細孔容積が0.03ml/gの高密度球状水酸化ニッケル粉末と、10重量%の一酸化コバルト粉末とを混合し、これに2.5重量%の酸化イッテルビウム粉末を加えてよく混合した後に、増粘剤を加えてペースト状としてニッケル多孔体基板に充填した。この電極を本発明電極Pとする。また、Znを5重量%固溶状態で含み内部細孔容積が0.14ml/gの中和水酸化ニッケル粉末に、2.5重量%の酸化イッテルビウム粉末を加えて混合した後、増粘剤を加えてペーストとしニッケル多孔体

【図1】



基板に充填し、比較電極Qを得た。

【0023】上記のようにして作製したそれぞれのニッケル電極をナイロンセパレータで包み、水素吸蔵電極を負極として電池を作製し、比重1.28の水酸化カリウム水溶液内で、負極容量より正極容量を小さくして充放電試験を行った。充電は30mA(0.1C相当)で15時間、放電は60mAでHg/HgO参照極に対して0Vで終了する条件で行った。

【0024】20℃で充放電を行った結果、正極利用率は本発明電極Pは100%の利用率が得られたのに対して、比較電極Qは96%の利用率であった。50℃における充放電を行った結果、本発明電極Pは72%の利用率が得られたのに対し、比較電極Qは61%の利用率であった。1800mAの放電(3C相当)を行った結果、比較電極Qは極端に利用率が低下したのに対し、本発明電極Pは高容量が得られた。

【0025】本実施例においては希土類化合物の添加量を2.5重量%で行ったが、これよりも少ない添加量においても十分な高温での利用率が得られている。また、2.5重量%以上の添加により高温時の利用率は更に増加する。ただし、コストの点から考えると、20重量%までの添加が望ましい。

【0026】

【発明の効果】本発明により、低温から高温の幅広い温度域において容量増減の少ない安定なニッケル電極を提供することができるため、そのニッケル電極を用いたアルカリ蓄電池の産業上の利用価値は非常に大きい。

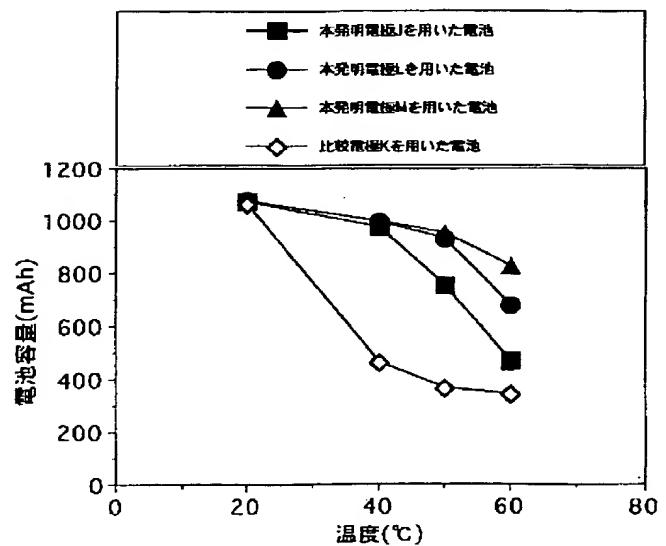
【図面の簡単な説明】

【図1】温度と利用率との関係図である。

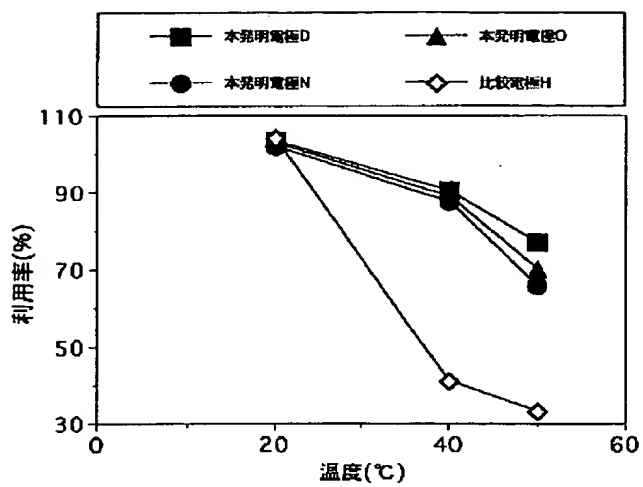
【図2】温度と電池容量の関係図である。

【図3】温度と利用率との関係図である。

【図2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 三宅 登  
大阪府高槻市城西町 6 番 6 号 株式会社ユ  
アサコーポレーション内

(72)発明者 押谷 政彦  
大阪府高槻市城西町 6 番 6 号 株式会社ユ  
アサコーポレーション内